



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97564

(P 2 0 0 2 - 9 7 5 6 4 A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C23C 14/14

C23C 14/14

D 4K029

16/06

16/06

4K030

H01B 1/06

H01B 1/06

A 5G301

13/00

13/00

Z 5H029

H01M 4/02

H01M 4/02

D 5H050

審査請求 有 請求項の数24 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-382174 (P 2000-382174)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

(22) 出願日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(31) 優先権主張番号 特願2000-219071 (P2000-219071)

(72) 発明者 久貝 裕一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

(32) 優先日 平成12年7月19日 (2000. 7. 19)

電気工業株式会社伊丹製作所内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 太田 進啓

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

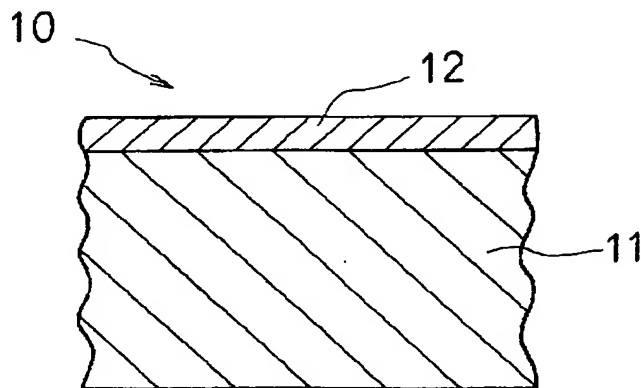
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属薄膜部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非常に薄く、均一で、大気により劣化していないリチウム金属薄膜を備える部材を提供する。

【解決手段】 リチウム金属薄膜部材10は、基材11と、基材11上に気相成長法により形成された、リチウム金属薄膜とを備える。薄膜の厚さは、たとえば0.1  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下である。基材11は、たとえば金属、合金、金属酸化物または炭素からなる。基材の厚さは、たとえば1  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下である。部材10は、リチウム電池用電極部材として使用される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 基材と、

前記基材上に気相成長法により形成された、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜とを備える、アルカリ金属薄膜部材。

【請求項 2】 前記薄膜の厚さが  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 3】 前記薄膜の厚さが  $1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である、請求項 2 に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 4】 前記薄膜の厚さの面内変動範囲が  $\pm 30\%$  以内である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 5】 前記基材の厚さが  $1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 6】 前記基材は、金属、合金、金属酸化物および炭素よりなる群から選ばれた材料からなる、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 7】 前記基材は、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ニオブ、チタン、タングステン、マグネシウム、金、銀、白金、それらの 2 種以上を組合せた合金、およびステンレス鋼よりなる群から選ばれた材料からなる、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 8】 前記薄膜は、リチウムおよびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 9】 リチウム電池用電極部材である、請求項 8 に記載のアルカリ金属薄膜部材。

【請求項 10】 基材上に、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜を気相成長法により形成する工程を備える、アルカリ金属薄膜部材の製造方法。

【請求項 11】 前記気相成長法が、スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーションおよびイオンプレーティングよりなる群から選ばれたいずれかである、請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】 前記気相成長法におけるバックグラウンドの真空度が  $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ ) 以下である、請求項 10 または 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】 前記気相成長法において前記薄膜を形成するための雰囲気、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの 2 種以上を組合せた混合気体よりなる群から選ばれた気体からなる、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 14】 前記雰囲気を構成する前記気体の純度は  $99.99\%$  以上である、請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 大気から隔離された状態で前記薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、アルカリ金属に対して実質的に不活性な室内において、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料を密閉容器から取り出す工程と、取り出された前記材料を大気に触れさせることなく前記室内から前記装置に移す工程とをさらに備え、前記装置に移された前記材料から前記薄膜を形成する、請求項 10～14 に記載の製造方法。

10 【請求項 16】 前記材料を取り出して前記装置に移す際、前記室内および前記装置内に、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの 2 種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が  $-50^\circ\text{C}$  以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されている、請求項 15 に記載の製造方法。

20 【請求項 17】 前記薄膜を形成するための装置より、大気から隔離された状態で前記薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、アルカリ金属に対して実質的に不活性な室内に、前記薄膜が形成された部材を大気に触れさせることなく移す工程と、前記移された部材を前記室内において密閉容器内に収容する工程とをさらに備える、請求項 10～16 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 18】 前記部材を前記室内に移して前記密閉容器内に収容する際、前記室内および前記装置内に、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの 2 種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が  $-50^\circ\text{C}$  以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されている、請求項 17 に記載の製造方法。

30 【請求項 19】 前記材料は、リチウムおよびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料であり、かつリチウム電池用負極部材を製造する、請求項 10～18 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 20】 前記薄膜の厚さが  $20 \mu\text{m}$  以下である、請求項 19 に記載の製造方法。

【請求項 21】 請求項 19 または 20 に記載の製造方法によって得られた前記部材の前記材料からなる薄膜上に、無機固体電解質からなる薄膜を形成する、リチウム電池用負極部材の製造方法。

40 【請求項 22】 前記無機固体電解質からなる前記薄膜が、次の A から C に示した成分を含有する、請求項 21 に記載の製造方法。

A：原子百分率で  $30\%$  以上  $65\%$  以下のリチウム、

B：リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた 1 種類以上の元素、ならびに C：イオウ。

【請求項 23】 前記無機固体電解質からなる前記薄膜が、さらに酸素または窒素の少なくともいずれかを含有する、請求項 22 に記載の製造方法。

50 【請求項 24】 前記無機固体電解質からなる前記薄膜

の25℃におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である、請求項21～23のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ金属薄膜部材およびその製造方法に関し、特に、リチウム電池等を使用されるリチウム金属薄膜部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化が進み、そこに使用される電源としての電池にも小型軽量化の要求が高まっている。リチウム金属を負極に用いた電池は小型軽量化に適しており、注目されている。そこで、少しでも電池のサイズを小さくするためには、リチウム金属の厚さを薄くすることが望ましい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウム金属箔を作製する方法として圧延があり、特開平10-58007にその方法の一例が記載されているが、 $20 \mu\text{m}$ 以下に薄くすることはできていない。また、リチウム金属は水と反応しやすく、大気に触れると劣化しやすいという問題があった。

【0004】そこで、本発明の一つの目的は、より薄いリチウム金属薄膜を電池に使用できる技術を提供することである。

【0005】本発明のさらなる目的は、非常に薄く、均一で、大気により劣化していないリチウム金属薄膜部材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、気相成長法により $20 \mu\text{m}$ 以下のリチウム金属膜を形成できることを見出し、本発明に至った。

【0007】本発明によるアルカリ金属薄膜部材は、基材と、基材上に気相成長法により形成された、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜とを備える。

【0008】本発明によるアルカリ金属薄膜部材において、薄膜の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。ピンホールを少なくするため、薄膜の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。薄膜の厚さは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0009】本発明によるアルカリ金属薄膜部材において、薄膜の厚さの面内変動範囲は、 $\pm 30\%$ 以内とすることができる。すなわち、薄膜断面における薄膜の厚さの変動は、薄膜の平均厚みの $\pm 30\%$ に収まっていることが好ましい。

【0010】本発明によるアルカリ金属薄膜部材におい

て、基材の厚さは、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。基材は、金属、合金、金属酸化物および炭素よりなる群から選ばれた材料からなることができる。基材は、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ニオブ、チタン、タングステン、マグネシウム、金、銀、白金、それらの2種以上を組合せた合金、およびステンレス鋼よりなる群から選ばれた材料からなることが好ましい。

【0011】典型的に、本発明において薄膜は、リチウムおよびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる。特に、本発明は、リチウム電池用電極部材として提供される。

【0012】本発明によるアルカリ金属薄膜部材の製造方法は、基材上に、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜を気相成長法により形成する工程を備える。

【0013】たとえば、気相成長法は、スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーションおよびイオンブレーティングよりなる群から選ばれたいずれかである。気相成長法におけるバックグラウンドの真空度は、 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) 以下であることが好ましい。これは真空度が悪いと、アルカリ金属薄膜の酸化や水分による劣化が起こるためである。気相成長法において薄膜を形成するための雰囲気は、たとえば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、あるいはそれらの2種以上を組合せた混合気体などの、アルカリ金属、特にリチウムと反応しない気体からなることが好ましい。特に、リチウム金属薄膜の水分による劣化が起こらないよう、前記雰囲気を構成する気体の純度は99.99%以上であることが望ましい。

【0014】リチウム等の金属薄膜を堆積させる基材として、金属、合金、 $\text{SnO}_2$ 等の金属酸化物、グラファイトなどの導電性炭素などを挙げることができる。金属や合金として、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ニオブ、チタン、タングステン、インジウム、モリブデン、マグネシウム、金、銀、白金、のうちのいずれか、またはこれらの2種類以上の合金、あるいはステンレス鋼を使用することができる。基材の厚さは、リチウム電池等のサイズを小さくするために、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、基材の強度を上げるために $1 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。したがって、基材の厚みは、たとえば、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができ、小型化のため、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ とすることができる。

【0015】また、薄膜を形成するための原料としてのアルカリ金属を薄膜形成装置の中に搬入するとき、および形成したアルカリ金属薄膜を薄膜形成装置より取り出すとき、原料やアルカリ金属薄膜を大気に触れさせるのは、水分による劣化を引き起こすため、好ましくない。そこで、薄膜形成装置入口に取り付けられた室内で密閉容器から原料を取り出して、薄膜形成装置内に原料を設

置することが望ましい。また、薄膜形成装置出口に取り付けられた室内で、形成したアルカリ金属薄膜を密閉容器内に移し、密閉した状態で大気中に取り出すことが望ましい。

【0016】すなわち、好ましい態様において、本発明による製造方法は、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、アルカリ金属に対して実質的に不活性な室内において、アルカリ金属およびアルカリ金属合金よりなる群から選ばれた材料を密閉容器から取り出す工程と、取り出された材料を大気に触れさせることなく室内から前記装置に移す工程とをさらに備え、装置に移された材料から薄膜を形成する。また、好ましい態様において、本発明による製造方法は、薄膜を形成するための装置より、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、アルカリ金属に対して実質的に不活性な室内に、薄膜が形成された部材を大気に触れさせることなく移す工程と、移された部材を室内において密閉容器内に収容する工程とをさらに備える。

【0017】薄膜形成装置入り口に取り付けられた室、薄膜形成装置出口に取り付けられた室、および薄膜形成装置を満たすガスには、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンのうちのいずれか、またはこれらの2種以上の混合ガスを使用することができる。これらのガスの純度は、99.99%以上であることが望ましい。あるいは、そのような不活性ガスの代わりに、露点が-50℃以下の乾燥空気を使用することもできる。原材料を取り出して装置に移す際、あるいは、調製した薄膜部材を室内に移して密閉容器内に収容する際、薄膜形成装置およびそれに隣接する室に上記ガスを充填することが好ましい。

【0018】本発明による製造方法は、リチウム電池用電極部材、特にリチウム二次電池用負極部材の製造に適用できる。この場合、基材上に、リチウムおよびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料から気相成長法により薄膜を形成することができる。このとき、薄膜の厚さが20μm以下であることが好ましい。得られたリチウム電池用負極部材上に、無機固体電解質からなる薄膜を、適当な方法たとえば気相成長法により形成して、リチウム二次電池用負極を得ることができる。

【0019】したがって、本発明によりさらにリチウム電池用負極部材の製造方法が提供され、この方法は、上記製造方法によって得られたリチウム電池用負極部材のリチウムおよびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜上に、無機固体電解質からなる薄膜を形成する工程を備える。無機固体電解質からなる薄膜は、たとえば、次のAからCに示した成分を含有する。

【0020】A：原子百分率で30%以上65%以下のリチウム、

B：リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウ

ムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素、ならびにC：イオウ。

【0021】無機固体電解質からなる薄膜は、さらに酸素または窒素の少なくともいずれかを含有してもよい。元素Bの含有量は、原子百分率で、典型的に0.1%~30%である。元素Cの含有量は、原子百分率で、典型的に20%~60%である。酸素または窒素の一方または両方の含有量は、典型的に0.1%~10%である。

【0022】本発明によるリチウム電池用負極部材の製造方法において、無機固体電解質からなる薄膜の25℃におけるイオン伝導度(導電率)を $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上にすることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】実施例1

以下、リチウムを例にとって本発明をさらに説明する。リチウム金属原料の薄膜形成装置への搬入方法、および形成したリチウム金属薄膜の取り出し方法について説明する。図1は、薄膜の製造に使用する装置全体を示している。まず、ガラスやプラスチック等の密閉容器に入れたリチウム金属原料を、薄膜形成装置1の入り口に取り付けられた室4に入れた後、室4内を真空引きし、次いで室4内を純度99.99%のアルゴンガスで満たす。また、薄膜形成装置1内も純度99.99%のアルゴンガスで満たしておく。室4にはグローブが取り付けられており、グローブに手を入れて、室4内で作業することができる。室4内で密閉容器をあけ、リチウム金属原料を取り出す。そして、薄膜形成装置1の入口2の扉を開け、リチウム金属原料を薄膜形成装置1内にセットし、入り口2の扉を閉める。このようにして、大気に触れさせることなく、リチウム金属原料を薄膜形成装置1内に設置する。

【0024】薄膜形成装置1内で気相成長法によりリチウム金属薄膜を基材上に形成した後、薄膜形成装置1内を純度99.99%のアルゴンガスで満たす。次いで、薄膜形成装置1の出口3に取り付けられた室5を真空引きした後、純度99.99%のアルゴンガスで室5を満たす。室5にも、室4と同様にグローブが取り付けられており、グローブに手を入れて、室5内で作業することができる。薄膜形成装置1の出口3の扉を開け、薄膜形成装置1内より形成したリチウム金属薄膜部材を取り出し、室5内に置き、出口3の扉を閉める。室5内には、予めガラスやプラスチック等の密閉容器を入れておき、形成したリチウム金属薄膜部材を密閉容器に入れて密閉した後、大気中に取り出す。このようにすれば、大気に触れさせることなく、リチウム金属薄膜部材を薄膜形成装置1より取り出すことができ、別の場所へ持ち運びすることができる。

【0025】なお、ここで使用するガスには、適宜、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンのうちのいずれか、またはこれらの2種以上の混合ガス、あるい

は露点 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の乾燥空気を用いることができ、どれを用いても問題はない。それぞれの室や薄膜形成装置内に使用するガスは、都合に応じて、同じガスでも良いし別々のガスを使用しても良い。

【0026】また、図1に示す装置では、薄膜形成装置入口2と薄膜形成装置出口3を別々にしたが、これを1つにして入口と出口を兼用とし、1つの室を介して薄膜形成装置への原料の搬入および薄膜形成装置からの薄膜部材の取出しを行ってもよい。

【0027】種々の条件下で、リチウム金属薄膜を基材上に気相成長により形成した。表1にリチウム金属薄膜を形成した手法、気相成長時におけるバックグラウンドの真空度、薄膜形成時の雰囲気ガス、形成したリチウム

金属薄膜の膜厚、基材の材質、基材の厚さを記した。スパッタリングおよびレーザアブレーションにおける薄膜形成時の雰囲気ガスは、99.99%の純度のものを使用した。

【0028】形成したいずれのリチウム金属薄膜も、面内(一断面内)での厚さの変動範囲は、平均厚さの $\pm 30\%$ 以内と均一であった。膜の表面を光学顕微鏡で観察したところ、リチウム金属膜の厚さが $0.1\mu\text{m}$ であるNo.4のみ1ヶ所でピンホールが見られたが、その他のリチウム金属膜ではピンホールは確認できなかった。また水分による劣化部分もなかった。

【0029】

【表1】

No.	成膜手法	バックグラウンド真空度 (Torr)	雰囲気ガス	雰囲気ガス圧力 (Torr)	金属膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	基材材質	基材厚さ ( $\mu\text{m}$ )
1	スパッタリング	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	0.1	5	銅	1
2	スパッタリング	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	0.1	5	銅	10
3	スパッタリング	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	0.1	5	銅	100
4	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		0.1	銅	10
5	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		1	銅	10
6	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	銅	10
7	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		10	銅	10
8	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		20	銅	10
9	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	ニッケル	10
10	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	アルミニウム	10
11	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	鉄	10
12	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	チタン	10
13	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	ニオブ	10
14	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	タンタル	10
15	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	インジウム	10
16	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	マグネシウム	10
17	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	モリブデン	10
18	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	金	10
19	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	銀	10
20	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	白金	10
21	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	SUS304	10
22	真空蒸着	$5 \times 10^{-7}$	なし		5	ケラライト	100
23	真空蒸着	$1 \times 10^{-6}$	なし		5	銅	10
24	真空蒸着	$5 \times 10^{-10}$	なし		5	銅	10
25	レーザアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	$2 \times 10^{-2}$	1	銅	10
26	レーザアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	$2 \times 10^{-2}$	5	銅	10
27	レーザアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	アルゴン	$2 \times 10^{-2}$	10	銅	10
28	レーザアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	チタン	$2 \times 10^{-2}$	5	銅	10
29	レーザアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	ヘリウム	$2 \times 10^{-2}$	5	銅	10
30	イオンアブレーション	$5 \times 10^{-7}$	なし	—	5	銅	10

(1Torr=101325/760 Pa)

【0030】図2に本発明による部材の一例を示す。リチウム金属薄膜部材10において、基材11上には、気相成長法によるリチウム金属薄膜12が形成されている。薄膜12は、気相成長法によって得られる特有の組織を有している。薄膜12の厚みは、典型的には $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、好ましくは $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。基材11の厚みは、典型的には $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$

mである。

【0031】本発明による部材は、特にリチウム電池用電極部材として使用できる。たとえば、本発明による部材のリチウム金属薄膜上に無機固体電解質等の必要な材料を付与することにより、リチウム二次電池用の負極を得ることができる。そのような負極に、多孔質ポリマーのセパレータ、正極、有機電解液等の必要な要素を組合

せることにより、リチウム二次電池を得ることができる。無機固体電解質には、たとえば、硫化物系、酸化物系、窒化物系、およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系がある。硫化物には、たとえば、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{SiS}_2$ の化合物、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{GeS}_2$ の化合物および $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{Ga}_2\text{S}_3$ の化合物がある。酸窒化物には、たとえば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{N}_2\text{S}_{1.5}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{N}_2\text{S}_{1.5}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{N}_2\text{S}_{1.5}$  ( $0 < x < 4$ )、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{S}_{1.5}$  ( $0 < x < 3$ ) がある。

【0032】以上に示したリチウムの代わりにリチウム合金を使用することもできる。リチウム合金の添加元素には、たとえば、 $\text{In}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Bi}$ および $\text{Sn}$ がある。リチウム合金もスパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーション等の一般的な気相成長法により基材上に堆積させることができる。

【0033】さらに、本発明は他のアルカリ金属薄膜にも応用できる。たとえば、本発明において、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムの薄膜を気相成長法により基材上に形成してもよい。

#### 【0034】実施例2

上記表1に示すNo. 7の部材のリチウム金属薄膜上に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ターゲットを用い、スパッタリング法により、 $\text{Ar}$ ガス雰囲気中にて、室温で厚さ $1\mu\text{m}$ の無機固体電解質薄膜を形成した。この工程により、リチウム電池用負極部材を得た。なお、ここでは表1のNo. 7のリチウム金属薄膜を用いたが、他のリチウム金属薄膜を用いてもよい。また、無機固体電解質薄膜は、スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーションまたはイオンプレーティングのいずれでも作製することができる。さらに、無機固体電解質薄膜は、リチウム金属薄膜を形成する装置と同じ装置を用いて連続的に形成してもよいし、別の装置に基材を移して形成してもよい。

【0035】形成した無機固体電解質薄膜は、X線回折測定において非晶質の状態であった。また、無機固体電解質薄膜のイオン伝導度は、 $25^\circ\text{C}$ で $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。薄膜の組成は、分析の結果、原子比率で、 $\text{Li} (0.43) : \text{Si} (0.12) : \text{S} (0.44) : \text{P} (0.003) : \text{O} (0.007)$ であることが分かった。

【0036】上述のように無機固体電解質薄膜を形成して得られた負極部材を使用して以下のとおりリチウム二次電池を作製し、特性の評価を行った。エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル (PAN) を高濃度に溶解させたものを冷却して、 $\text{LiPF}_6$ が溶解されたECおよびPCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に、活物質となる $\text{LiCoO}_2$ 粒子、および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、得られた混合物を $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔 (正極集電体) 上に3

$0.0\mu\text{m}$ の厚みで塗布して正極とした。

【0037】上記のように固体電解質薄膜を形成した負極部材、セパレータ (多孔質ポリマーフィルム)、および正極を、ステンレス製密封容器中に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の $\text{LiPF}_6$ を溶解させた有機電解液を滴下して、露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下のアルゴンガス雰囲気下においてリチウム二次電池を作製した。

【0038】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果、充電電圧を $4.2\text{V}$ として、 $100\text{mA}$ 放電により $3.5\text{V}$ まで電圧が低下するまでの容量は $0.5\text{Ah}$  (アンペア時) であった。また、エネルギー密度は、 $490\text{Wh}$  (ワット時) /  $1$  (リットル) であった。さらに同一の条件下100回のサイクル充放電でも安定であった。

【0039】このように、非常に薄いリチウム電池用電極部材を得ることができた。実施例2では、リチウム金属薄膜上に無機固体電解質を形成しているため、充放電時に負極上で起こるリチウム金属の樹枝状成長が抑制された、充放電サイクル特性に優れた、安定性の高いリチウム二次電池用負極部材が得られている。

#### 【0040】実施例3

ターゲットを $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ とした以外は、実施例2と同様にリチウム金属薄膜上に固体電解質薄膜を形成し、二次電池負極および二次電池を作製して評価を行った。固体電解質薄膜の組成は、原子比率で $\text{Li} (0.43) : \text{Si} (0.12) : \text{S} (0.44) : \text{P} (0.002) : \text{O} (0.008)$ となり、そのイオン伝導度は $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。それ以外は実施例2と同様の結果が得られた。

#### 【0041】実施例4

ターゲットを $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ とした以外は、実施例2と同様にリチウム金属薄膜上に固体電解質薄膜を形成し、二次電池負極および二次電池を作製して評価を行った。固体電解質薄膜の組成は、原子比率で $\text{Li} (0.40) : \text{Si} (0.13) : \text{S} (0.47) : \text{O}$  (検出限界以下) となり、そのイオン伝導度は $3.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。それ以外は実施例2と同様の結果が得られた。

#### 【0042】実施例5

ターゲットを $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ とした以外は、実施例2と同様にリチウム金属薄膜上に固体電解質薄膜を形成し、二次電池負極および二次電池を作製して評価を行った。固体電解質薄膜の組成は、原子比率で $\text{Li} (0.41) : \text{Si} (0.13) : \text{S} (0.45) : \text{P} (0.002) : \text{O} (0.008)$ となり、そのイオン伝導度は $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。それ以外は実施例2と同様の結果が得られた。

#### 【0043】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、非常に薄

11

12

く、均一で、大気によって劣化していないアルカリ金属薄膜、特にリチウム金属薄膜を提供することができる。そのような薄膜を備える部材は、特に、電池用電極部材として有用である。

【図面の簡単な説明】

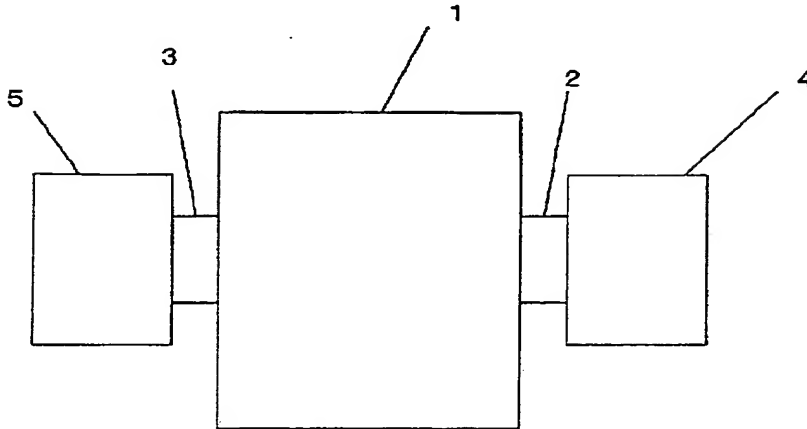
【図 1】 本発明の製造方法に使用される装置の全体を示す模式図である。

【図 2】 本発明による部材の一例を示す概略断面図である。

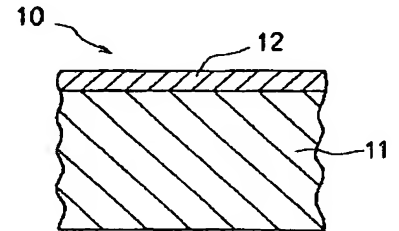
【符号の説明】

1 薄膜形成装置、2 薄膜形成装置入口、3 薄膜形成装置出口、4、5 室、10 リチウム金属薄膜部材、11 基材、12 リチウム金属薄膜。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/04  
4/40  
10/36

H O 1 M 4/04  
4/40  
10/36

A  
  
A

(72) 発明者 山中 正策

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

F ターム (参考)

4K029 BA02 BD00 CA01 CA03 CA05  
DB20  
4K030 AA16 BA01 CA02 JA01 LA11  
5G301 CA16 CA19 CA30 CD01 CE01  
5H029 AJ00 AK03 AL12 AM03 AM05  
AM07 AM12 BJ04 CJ24 CJ28  
DJ07 DJ09 EJ01 EJ04 EJ05  
HJ01 HJ04 HJ14 HJ15  
5H050 AA08 BA16 CA08 CB12 DA03  
DA04 DA06 DA07 DA08 DA13  
GA24 GA27 HA04 HA14 HA15  
HA17



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002097564 A**(43) Date of publication of application: **02.04.02**

(51) Int. Cl. **C23C 14/14**  
**C23C 16/06**  
**H01B 1/06**  
**H01B 13/00**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/40**  
**H01M 10/36**

(21) Application number: **2000382174**(22) Date of filing: **15.12.00**(30) Priority: **19.07.00 JP 2000219071**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

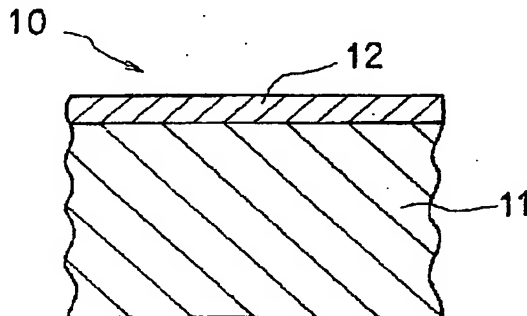
(72) Inventor: **HISAGAI YUICHI**  
**OTA YUKIHIRO**  
**YAMANAKA SEISAKU**

**(54) MEMBER WITH THIN FILM OF ALKALI METAL  
AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a member with a thin film of lithium metal, which is very thin, uniform and not deteriorated in an atmosphere.

**SOLUTION:** This member 10 with a thin film of lithium metal comprises a base material 11 and the thin film of lithium metal formed on the base material 11 by a vapor growth method. Thickness of the thin film comprises 0.1  $\mu\text{m}$  or more and 20  $\mu\text{m}$  or less, for example. The base material 11 comprises a metal, an alloy, a metallic oxide, and carbon, for example. Thickness of the base material comprises 1  $\mu\text{m}$  or more and 100  $\mu\text{m}$  or less, for example. The member 10 is used as an electrode member for a lithium cell.



COPYRIGHT: (C)2002,JPO